

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6525593号
(P6525593)

(45) 発行日 令和1年6月5日(2019.6.5)

(24) 登録日 令和1年5月17日(2019.5.17)

(51) Int.Cl. F I
C08J 3/20 (2006.01) C O 8 J 3/20 C E Q B
B60C 1/00 (2006.01) B 6 0 C 1/00 A
 B 6 0 C 1/00 B

請求項の数 14 (全 18 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2015-1128 (P2015-1128) (22) 出願日 平成27年1月6日(2015.1.6) (65) 公開番号 特開2016-125009 (P2016-125009A) (43) 公開日 平成28年7月11日(2016.7.11) 審査請求日 平成29年7月5日(2017.7.5)</p>	<p>(73) 特許権者 000183233 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 (74) 代理人 110001896 特許業務法人朝日奈特許事務所 (72) 発明者 三木 孝之 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内 (72) 発明者 横山 結香 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内 審査官 岩田 行剛</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤ用ゴム組成物の製造方法およびタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

天然ゴムおよびジエン系合成ゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むゴム成分(A)、窒素吸着比表面積が140 m²/g超のシリカ1(B1)、窒素吸着比表面積が140 m²/g以下のシリカ2(B2)、カーボンブラック(C)、下記化学式(1)で示されるカップリング剤(D)、ならびに加硫剤および加硫促進剤を含む加硫系薬剤(E)を含有するタイヤ用ゴム組成物の製造方法であって、

(工程X1) Aの全量、B1、Dの一部、および任意でEの一部を混練りする工程X1、
 (工程X2) 工程X1の混練物、B2、Dの残量、および任意でEの一部を混練りする工程X2、ならびに

(工程F) 工程X2の混練物、およびEの残量を混練りする工程F
 を含むタイヤ用ゴム組成物の製造方法。

化学式(1) (C_pH_{2p+1}O)₃-Si-(CH₂)_q-S-CO-C_kH_{2k+1}
 (化学式(1)中、pは1~3の整数、qは1~5の整数、kは5~12の整数を表す。)

【請求項2】

天然ゴムおよびジエン系合成ゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むゴム成分(A)、窒素吸着比表面積が140 m²/g超のシリカ1(B1)、窒素吸着比表面積が140 m²/g以下のシリカ2(B2)、カーボンブラック(C)、下記化学式(1)で示されるカップリング剤(D)、ならびに加硫剤および加硫促進剤を含む加硫系薬剤(E)

)を含有するタイヤ用ゴム組成物(ただし、ゴム成分100重量部に対してマスターバッチ化した天然ゴムを40重量部以上含有するゴム組成物を除く)の製造方法であって、
(工程X1)Aの全量、B1、Dの一部、および任意でEの一部を混練りする工程X1、
(工程X2)工程X1の混練物、B2、Dの残量、および任意でEの一部を混練りする工程X2、ならびに

(工程F)工程X2の混練物、およびEの残量を混練りする工程Fを含むタイヤ用ゴム組成物の製造方法。

化学式(1) $(C_p H_{2p+1} O)_3 - Si - (CH_2)_q - S - CO - C_k H_{2k+1}$

(化学式(1)中、pは1~3の整数、qは1~5の整数、kは5~12の整数を表す。

)

10

【請求項3】

ゴム成分が、スチレンブタジエンゴムを30質量%以上含む請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】

ゴム成分が、シリカと反応する官能基を有するスチレンブタジエンゴムおよび/またはブタジエンゴムを含む請求項1~3のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項5】

シリカ1の窒素吸着比表面積が160 m²/g以上である請求項1~4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項6】

工程X1および工程X2の各工程におけるカップリング剤の添加量が、各工程で添加するシリカ100質量部に対して4~10質量部である請求項1~5のいずれか1項に記載の製造方法。

20

【請求項7】

シリカの全添加量中のシリカ1の添加量が10~95質量%である請求項1~6のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項8】

さらに、可塑剤を含有するゴム組成物の製造方法であり、
工程X1において可塑剤の全添加量の50質量%以上を混練りする請求項1~7のいずれか1項に記載の製造方法。

30

【請求項9】

工程X1および/または工程X2における最高温度が、140~200である請求項1~8のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項10】

工程X1および/または工程X2における混練が終了した後、混練物を150~190で10~120秒間保持する工程を含む請求項1~9のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項11】

工程X1および/または工程X2において加硫促進剤の一部または全量を混練りする請求項1~10のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項12】

さらに、老化防止剤を含有するゴム組成物の製造方法であり、
工程X2において老化防止剤を混練りする請求項1~11のいずれか1項に記載の製造方法。

40

【請求項13】

さらに、界面活性剤を含有するゴム組成物の製造方法であり、
工程X1および/または工程X2において界面活性剤を混練りする請求項1~12のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項14】

請求項1~13のいずれか1項に記載の製造方法で製造されたタイヤ用ゴム組成物で構成されたタイヤ部材を有するタイヤ。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、タイヤ用ゴム組成物の製造方法、および該製造方法で製造されたタイヤ用ゴム組成物で構成されたタイヤ部材を有するタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、タイヤの低燃費化の要求から、トレッドだけでなく様々なタイヤ部材でシリカ配合ゴム組成物が使用されている。しかし、シリカは表面に親水性シラノール基を有するため、カーボンブラックに比べ、ゴム成分（特に、タイヤ部材によく使われる天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴムなど）との親和性が低く、耐摩耗性や力学強度（引張強度や破断伸び）が劣るといった問題がある。

10

【0003】

このような問題を改善する方法として、カップリング剤を用いてゴム成分とシリカとの反応を強める方法が知られている。しかし、通常のカップリング剤は、シリカと反応する前に自身の官能基同士が反応して凝集してしまうという問題があり、シリカの分散効果には限界があった。また、ゴム成分にシリカと反応する変性基を導入し、ゴム成分とシリカの反応性を高める方法が知られている。しかし、これらの方法には、加工性と低燃費性の両立にまだ改善の余地がある。

【0004】

20

さらに近年は、資源保護の観点から、低燃費性だけでなく耐摩耗性の要求も強くなっている。耐摩耗性を向上させる方法としては、補強性の高い微粒子シリカを用いる方法などが知られている。しかし、微粒子シリカは一般にゴム組成物中で分散させることが非常に困難で、十分に分散できずに凝集塊が残り、耐摩耗性や力学強度を十分に改善できない、また場合によってはこれらの特性をさらに悪化させてしまうという問題がある。

【0005】

特許文献1には、所定のシランカップリング剤1およびシランカップリング剤2を併用することで、ゴム組成物の低燃費性、ウェットグリップ性能、および加工性をバランスよく改善する技術が開示されている。しかし、ウェットグリップ性能と低燃費性の両立にはまだ改善の余地がある。また、耐摩耗性の改善については考慮されていない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2012-82325号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、低燃費性、耐摩耗性、およびウェットグリップ性能がバランス良く改善されたタイヤ用ゴム組成物の製造方法、ならびに該製造方法で製造されたタイヤ用ゴム組成物で構成されたタイヤ部材を有するタイヤを提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、鋭意検討の結果、加硫系薬剤以外の成分を一度に混練りするベース練り工程X、および工程Xで得られた混練物に加硫系薬剤を添加して混練りする仕上げ練り工程Fを行う従来の混練方法ではなく、所定のシリカおよびカップリング剤を分割して添加し、混練りする工程X1および工程X2、ならびに工程Fを行う混練方法とすることにより、カップリング剤の凝集が防止され、シリカとの反応が促進されることで、前記課題を解決できることを見出し、さらに検討を重ねて本発明を完成することに成功した。

【0009】

すなわち、本発明は、天然ゴムおよびジエン系合成ゴムからなる群から選ばれる少なく

50

とも1種を含むゴム成分(A)、窒素吸着比表面積が $140\text{ m}^2/\text{g}$ 超のシリカ1(B1)、窒素吸着比表面積が $140\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のシリカ2(B2)、カーボンブラック(C)、下記化学式(1)で示されるカップリング剤(D)、ならびに加硫剤および加硫促進剤を含む加硫系薬剤(E)を含有するタイヤ用ゴム組成物の製造方法であって、
 (工程X1) A、B1、Dの一部、および任意でEの一部を混練りする工程X1、
 (工程X2) 工程X1の混練物、B2、Dの残量、および任意でEの一部を混練りする工程X2、ならびに
 (工程F) 工程X2の混練物、およびEの残量を混練りする工程Fを含むタイヤ用ゴム組成物の製造方法。

化学式(1) $(\text{C}_p\text{H}_{2p+1}\text{O})_3 - \text{Si} - (\text{CH}_2)_q - \text{S} - \text{CO} - \text{C}_k\text{H}_{2k+1}$

(化学式(1)中、 p は1~3の整数、 q は1~5の整数、 k は5~12の整数を表す。)

【0010】

ゴム成分が、シリカと反応する官能基を有するスチレンブタジエンゴムおよび/またはブタジエンゴムを含むことが好ましい。

【0011】

シリカ1の窒素吸着比表面積が $160\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0012】

工程X1および工程X2の各工程におけるカップリング剤の添加量が、各工程で添加するシリカ100質量部に対して4~10質量部であることが好ましい。

【0013】

シリカの全添加量中のシリカ1の添加量が10~95質量%であることが好ましい。

【0014】

さらに、可塑剤を含有するゴム組成物の製造方法であり、工程X1において可塑剤の全添加量の50質量%以上を混練りすることが好ましい。

【0015】

工程X1および/または工程X2における最高温度が、 $140 \sim 200$ であることが好ましい。

【0016】

工程X1および/または工程X2における混練が終了した後、混練物を $150 \sim 190$ で $10 \sim 120$ 秒間保持する工程を含むことが好ましい。

【0017】

工程X1および/または工程X2において加硫促進剤の一部または全量を混練りすることが好ましい。

【0018】

さらに、老化防止剤を含有するゴム組成物の製造方法であり、工程X2において老化防止剤を混練りすることが好ましい。

【0019】

さらに、界面活性剤を含有するゴム組成物の製造方法であり、工程X1および/または工程X2において界面活性剤を混練りすることが好ましい。

【0020】

また本発明は、上記の製造方法で製造されたタイヤ用ゴム組成物で構成されたタイヤ部材を有するタイヤに関する。

【発明の効果】

【0021】

本発明の、所定のゴム成分(A)、所定の窒素吸着比表面積を有するシリカ1(B1)およびシリカ2(B2)、カーボンブラック(C)、所定のカップリング剤(D)、ならびに加硫剤および加硫促進剤を含む加硫系薬剤(E)を含有するタイヤ用ゴム組成物の製造方法であり、所定の工程X1、工程X2および工程Fを含む製造方法によれば、低燃費性、耐摩耗性、およびウェットグリップ性能がバランス良く改善されたタイヤ用ゴム組成

10

20

30

40

50

物の製造方法、ならびに該製造方法で製造されたタイヤ用ゴム組成物により構成されたタイヤ部材を有するタイヤを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明に係るタイヤ用ゴム組成物は、所定のゴム成分(A)、所定の窒素吸着比表面積を有するシリカ1(B1)およびシリカ2(B2)、カーボンブラック(C)、所定のカップリング剤(D)、ならびに加硫剤および加硫促進剤を含む加硫系薬剤(E)を含有することを特徴とする。

【0023】

ゴム成分(A)

前記ゴム成分(A)は、天然ゴムおよびジエン系合成ゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とし、2種以上を含むことが好ましい。複数のジエン系ゴムをブレンドすることにより、特定のゴムの欠点を補い、物性をバランスよく向上することができる。これらのゴム成分は、ゴムの主鎖および末端が変性剤により変性されたものであることが好ましい。また一部が多官能型、例えば四塩化スズ、四塩化珪素のような変性剤を用いることにより分岐構造を有しているものでも良い。なお、ゴム成分種や配合量については、適用部材などに応じて適宜選択すれば良い。

【0024】

前記天然ゴムとしては、天然ゴム(NR)や、エポキシ化天然ゴム(ENR)、水素化天然ゴム(HNR)、脱タンパク質天然ゴム(DPNR)、高純度天然ゴム(HPNR)などの改質天然ゴムなども含まれる。

【0025】

前記NRとしては特に限定されず、SIR20、RSS#3、TSR20など、タイヤ工業において一般的なものを使用することができる。

【0026】

NRを含有する場合のゴム成分(A)中の含有量は、ゴム組成物の耐破壊性が向上するという理由から、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。また、NRの含有量は、低燃費性と耐摩耗性に優れるという理由から、80質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、50質量%以下がさらに好ましい。

【0027】

前記ジエン系合成ゴムとしては、イソプレンゴム(IR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレンイソプレンブタジエンゴム(SIBR)などが挙げられる。

【0028】

ジエン系合成ゴムのなかでも、加工性およびグリップ性に優れるという理由からSBRを含むことが好ましい。前記SBRとしては特に限定されないが、未変性の溶液重合SBR(S-SBR)、未変性の乳化重合SBR(E-SBR)、およびこれらの変性SBR(変性S-SBR、変性E-SBR)などが挙げられる。変性SBRとしては、末端および/または主鎖が変性された変性SBR、スズ、ケイ素化合物などでカップリングされた変性SBR(縮合物、分岐構造を有するものなど)などが挙げられる。これらのSBRのなかでも、グリップ性能と耐摩耗性能をバランスよく向上できるという理由から、S-SBR、変性S-SBRが好ましく、シリカとの反応の点で、シリル基、アミノ基、アミド基、水酸基、およびエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する変性S-SBRが特に好ましい。これらのSBRは、単独で用いても構わないが、用途に応じてスチレン含有量などの物性が異なるSBRを併用しても良い。なお、適用部材などに応じて適宜選択すれば良い。

【0029】

SBRのスチレン含有量は、ドライグリップ性能およびウェットグリップ性能やゴム強度の観点から5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、20質量%以上がさらに好ましい。また、SBRのスチレン含有量は、低燃費性の観点から60質量%以

10

20

30

40

50

下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、40質量%以下がさらに好ましい。なお、本明細書におけるSBRのスチレン含有量は、¹H-NMR測定により算出される値である。

【0030】

SBRのビニル結合量は、ドライグリップ性能およびウェットグリップ性能やゴム強度の観点から10モル%以上が好ましく、15モル%以上がより好ましく、20モル%以上がさらに好ましい。また、SBRのビニル結合量は、低燃費性の観点から65モル%以下が好ましく、60モル%以下がより好ましく、30モル%以下がさらに好ましい。なお、本明細書におけるSBRのビニル結合量とは、ブタジエン部のビニル結合量のことを示し、¹H-NMR測定により算出される値である。

10

【0031】

SBRを含有する場合のゴム成分(A)中の含有量は、ドライグリップ性能およびウェットグリップ性能の観点から10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上がさらに好ましい。また、SBRの含有量は、耐摩耗性の観点から90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましい。

【0032】

また、耐摩耗性に優れるという理由からBRを含むことが好ましい。BRにシリカのような白色充填剤を配合したゴム組成物は、一般的に充填剤の分散性が低く、所望の性能を得ることが難しいという問題がある。しかし本発明では、所定のカップリング剤(D)を分割して混練りすることにより、充填剤とゴム成分との反応が高められる。従って、充填剤の分散性が向上し、低燃費性、耐摩耗性を改善できるとともに、良好な加工性も得られ、これらの性能バランスを相乗的に改善できる。

20

【0033】

前記BRとしては、シス含有量が90%以上のハイシスBR、末端および/または主鎖が変性された変性BR、スズ、ケイ素化合物などでカップリングされた変性BR(縮合物、分岐構造を有するものなど)などが挙げられる。これらのBRのなかでも、優れた耐摩耗性が得られるという点からはハイシスBRが好ましく、シリカとの反応の点では、末端および/または主鎖が変性された変性BR、特に、シリル基、アミノ基、アミド基、水酸基、およびエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する変性BRが好ましい。なお、適用部材などに応じて適宜選択すれば良い。

30

【0034】

BRを含有する場合のゴム成分(A)中の含有量は、耐摩耗性の観点から5質量%以上が好ましく、8質量%以上がより好ましく、10質量%以上がさらに好ましい。また、BRの含有量は、加工性の観点から80質量%以下が好ましく、75質量%以下がさらに好ましく、70質量%以下がさらに好ましい。

【0035】

特に前記変性SBRや変性BRは通常、官能基の強い反応のため、ゴム成分自体が凝集して充填剤の分散がかえって困難になる場合が多いが、本発明では、所定のカップリング剤(D)を分割して混練りすることにより、ゴム成分の凝集が防止され、シリカとの反応が促進される。

40

【0036】

シリカ

本発明に係るタイヤ用ゴム組成物はシリカとして窒素吸着比表面積(N₂SA)が大きいシリカ1(B1)およびN₂SAが小さいシリカ2(B2)を含有することを特徴とする。シリカ1およびシリカ2を併用することにより、加工性、低燃費性、および耐摩耗性をよりバランスよく向上させることができる。

【0037】

N₂SAの大きいシリカ1は、微粒子シリカとして知られており、一般的に分散のコントロールが困難であるが、本発明のゴム組成物の製造方法によれば、良好に分散させることができ、優れたゴム性能をバランスよく発現させることが可能である。

50

【 0 0 3 8 】

シリカ 1 (B 1) の $N_2S A$ は、 $140 m^2 / g$ 超であり、 $150 m^2 / g$ 以上が好ましく、 $160 m^2 / g$ 以上がより好ましい。シリカ 1 の $N_2S A$ が $140 m^2 / g$ 以下の場合には耐摩耗性の向上効果が不十分となる傾向がある。また、シリカ 1 の $N_2S A$ は、低発熱性や加工性の観点から、 $500 m^2 / g$ 以下が好ましく、 $300 m^2 / g$ 以下がより好ましく、 $250 m^2 / g$ 以下がさらに好ましく、 $200 m^2 / g$ 以下が最も好ましい。なお、本明細書におけるシリカの $N_2S A$ は、A T S M D 3 0 3 7 - 8 1 に準じて B E T 法で測定される値である。

【 0 0 3 9 】

シリカ 1 (B 1) のゴム成分 1 0 0 質量部に対する含有量は、耐摩耗性の観点から、10 質量部以上が好ましく、15 質量部以上がより好ましく、20 質量部以上がさらに好ましい。また、シリカ 1 の含有量は、分散性を向上し、低燃費性を悪化させないという観点から、200 質量部以下が好ましく、150 質量部以下がより好ましく、130 質量部以下がさらに好ましい。

10

【 0 0 4 0 】

シリカ 2 (B 2) の $N_2S A$ は、低燃費性の向上効果に優れるという理由から、 $140 m^2 / g$ 以下であり、 $130 m^2 / g$ 以下が好ましく、 $120 m^2 / g$ 以下がより好ましく、 $110 m^2 / g$ 以下がさらに好ましい。また、シリカ 2 の $N_2S A$ は、加硫後の破壊強度の観点から、 $40 m^2 / g$ 以上が好ましく、 $50 m^2 / g$ 以上がより好ましく、 $60 m^2 / g$ 以上がさらに好ましく、 $70 m^2 / g$ 以上が特に好ましく、 $80 m^2 / g$ 以上が最も好ましい。

20

【 0 0 4 1 】

シリカ 2 (B 2) のゴム成分 1 0 0 質量部に対する含有量は、ウェットグリップ性能の観点から、3 質量部以上が好ましく、5 質量部以上がより好ましく、10 質量部以上がさらに好ましい。また、シリカ 2 の含有量は、分散性を向上し、低燃費性を悪化させないという観点から、200 質量部以下が好ましく、150 質量部以下がより好ましく、130 質量部以下がさらに好ましい。

【 0 0 4 2 】

シリカの合計含有量は、ゴム成分 (A) 1 0 0 質量部に対して、低燃費性およびウェットグリップ性能の観点から 10 質量部以上が好ましく、20 質量部以上がより好ましく、30 質量部以上がさらに好ましく、40 質量部以上が特に好ましい。また、シリカの合計含有量は、充填剤のゴム成分への分散性や加工性の観点から 200 質量部以下が好ましく、150 質量部以下がより好ましく、130 質量部以下がさらに好ましい。

30

【 0 0 4 3 】

全シリカ中のシリカ 1 (B 1) の含有量は、耐摩耗性の観点および後述する工程 X 1 での混練効果の観点から、10 質量%以上が好ましく、15 質量%以上がより好ましく、20 質量%以上がさらに好ましい。また、全シリカ中のシリカ 1 の含有量は、シリカ 2 による低燃費性向上効果の観点から、95 重量%以下が好ましく、90 重量%以下がより好ましく、80 質量%以下がさらに好ましい。

【 0 0 4 4 】

カーボンブラック (C)

前記カーボンブラック (C) としては特に限定されず、G P F、F E F、H A F、I S A F、S A F 等、タイヤ工業において一般的なものを使用でき、単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

40

【 0 0 4 5 】

カーボンブラック (C) の窒素吸着比表面積 ($N_2S A$) は、耐候性や帯電防止性の観点から $80 m^2 / g$ 以上が好ましく、 $100 m^2 / g$ 以上がより好ましい。また、カーボンブラック (C) の $N_2S A$ は、加工性の観点から $200 m^2 / g$ 以下が好ましく、 $150 m^2 / g$ 以下がより好ましい。なお、本明細書におけるカーボンブラック (C) の $N_2S A$ は、J I S K 6 2 1 7 の A 法に準じて測定される値である。

50

【 0 0 4 6 】

カーボンブラック（C）の含有量（全添加量）は、ゴム成分（A）100質量部に対して、1質量部以上が好ましく、3質量部以上がより好ましい。カーボンブラック（C）の含有量が1質量部未満の場合は、カーボンブラックを含有することによる効果が十分に得られない恐れがある。また、カーボンブラック（C）の含有量は、低燃費性や加工性の観点から30質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。

【 0 0 4 7 】

カップリング剤（D）

前記所定のカップリング剤（D）とは、下記化学式（1）で示される化合物である。

化学式（1） $(C_p H_{2p+1} O)_3 - Si - (CH_2)_q - S - CO - C_k H_{2k+1}$
 （化学式（1）中、pは1～3の整数、qは1～5の整数、kは5～12の整数を表す。）

10

【 0 0 4 8 】

化学式（1）で示される化合物のpは、シリカとの反応性の観点から、1～3の整数であり、2が好ましい。

【 0 0 4 9 】

化学式（1）で示される化合物のqは、ゴム分子とシリカとを適度な長さで結合し、低発熱性が向上することから、1～5の整数であり、2～5の整数が好ましく、3がより好ましい。

【 0 0 5 0 】

化学式（1）で示される化合物のkは、ゴム分子との反応性および加工性が両立するという理由から、5～12の整数であり、6～10の整数が好ましく、7がより好ましい。

20

【 0 0 5 1 】

化学式（1）で示されるカップリング剤（D）としては、3-ヘキサノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルトリエトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-オクタノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-デカノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-ラウロイルチオエチルトリエトキシシラン、3-ヘキサノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルトリメトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-オクタノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-デカノイルチオエチルトリメトキシシランなどを挙げることができ、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。なかでも、入手の容易さとコストの点で、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン（モメンティブ社製のNXTシラン）が特に好ましい。また、化学式（1）で示されるカップリング剤（D）以外の一般的なカップリング剤と併用しても良い。

30

【 0 0 5 2 】

化学式（1）で示されるカップリング剤（D）の合計含有量は、シリカの合計含有量100質量部に対して、充填剤との反応や加工性向上効果という観点から4質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましく、6質量部以上がさらに好ましい。また、カップリング剤（D）の含有量は、コストの増加に見合ったシリカの分散効果という観点から20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましく、9質量部以下がさらに好ましい。

40

【 0 0 5 3 】

加硫系薬剤（E）

加硫系薬剤（E）は、加硫剤（E1）および加硫促進剤（E2）を含む。さらに、加硫促進補助剤などのゴム工業で一般的に使用される加硫系薬剤を用いることもできる。

【 0 0 5 4 】

加硫剤（E1）

50

前記加硫剤（E1）としては特に限定されず、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。本発明の効果が良好に得られるという点からは、硫黄が好ましく、粉末硫黄がより好ましい。また、硫黄は他の加硫剤と併用してもよい。他の加硫剤としては、例えば、田岡化学工業（株）製のタッキロールV200、フレキシス社製のDURALINK HTS（1,6-ヘキサメチレン-ジチオ硫酸ナトリウム・二水和物）、ランクセス社製のKA9188（1,6-ビス（N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ）ヘキサン）などの硫黄原子を含む加硫剤や、ジクミルパーオキサイドなどの有機過酸化物などが挙げられる。

【0055】

加硫剤（E1）の含有量は、ゴム成分（A）100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましい。また、加硫剤（E1）の含有量は、15質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましい。加硫剤（E1）の含有量が前記範囲内であると、良好な引張強度、耐摩耗性および耐熱性が得られる。

10

【0056】

加硫促進剤（E2）

前記加硫促進剤（E2）としては特に限定されず、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジサルファイド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドなどのチアゾール系加硫促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系加硫促進剤；N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジンなどのグアニジン系加硫促進剤などが挙げられる。なかでも、ゴム弾性率と加工性との両立という観点から、スルフェンアミド系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤が好ましく、特に低燃費性と他のゴム物性とのバランスに優れるという理由からグアニジン系加硫促進剤が特に好ましい。

20

【0057】

グアニジン系加硫促進剤としては、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ-ο-トリルグアニジン、1-ο-トリルビグアニド、ジカテコールボレートのジ-ο-トリルグアニジン塩、1,3-ジ-ο-クメニルグアニジン、1,3-ジ-ο-ピフェニルグアニジン、1,3-ジ-ο-クメニル-2-プロピオニルグアニジンなどが挙げられる。なかでも反応性が高いという理由から、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ-ο-トリルグアニジンおよび1-ο-トリルビグアニドがより好ましい。

30

【0058】

加硫促進剤（E2）の含有量は、ゴム成分（A）100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、0.2質量部以上がより好ましい。また、加硫促進剤（E2）の含有量は、5質量部以下が好ましく、3質量部以下がより好ましい。加硫促進剤（E2）の含有量が前記範囲内であると、ゴム弾性率の低下や破壊特性の低下を抑制することができる。

40

【0059】

その他の配合剤

本発明に係るタイヤ用ゴム組成物には、前記成分以外にも、従来ゴム工業で使用される配合剤、例えば、可塑剤（F）、シリカおよびカーボンブラック以外の補強用充填剤、老化防止剤（G）、酸化防止剤、ステアリン酸、ワックスなどを適宜配合することができる。

【0060】

可塑剤（F）

本発明に係るタイヤ用ゴム組成物には、加工性を改善するとともに、ゴムの強度を高めることができるという理由から、前記可塑剤（F）を含有することが好ましい。可塑剤（

50

F)としては特に限定されず、タイヤ工業において一般的なものを使用でき、例えば、オイル、液状ポリマー、液状樹脂などが挙げられる。なかでも、コストと加工性をバランスよく改善できるという理由から、オイルが好ましい。

【0061】

オイルとしては、プロセスオイル、植物油脂、動物油脂などが挙げられる。プロセスオイルとしては、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイルなどが挙げられる。植物油脂としては、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、ロジン、パインオイル、パインタール、トール油、コーン油、こめ油、ごま油、オリーブ油、ひまわり油、パーム核油、椿油、ホホバ油、マカデミアナッツ油、サフラワー油、桐油などが挙げられる。また、動物油脂としては、オレイルアルコール、魚油、牛脂などが挙げられる。なかでも、加工性に有利であるという理由からプロセスオイルが好ましく、環境への負荷低減という理由からは、多環式芳香族化合物 (polycyclic aromatic compound: PCA) の含量の低いプロセスオイル (低PCA含量プロセスオイル) が好ましい。

10

【0062】

低PCA含量プロセスオイルとしては、オイル芳香族系プロセスオイルを再抽出した Treated Distillate Aromatic Extract (TDAE)、アスファルトとナフテン油の混合油であるアロマ代替オイル、軽度抽出溶媒和物 (mild extraction solvates: MES)、重ナフテン系オイルなどが挙げられる。

20

【0063】

可塑剤 (F) としてオイルを含有する場合のゴム成分 (A) 100質量部に対する含有量は、加工性改善効果の観点から2質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましい。また、オイルの含有量は、工程面での負荷の観点から60質量部以下が好ましく、50質量部以下がより好ましく、40質量部以下がさらに好ましい。なお、本明細書におけるオイルの含有量は、ゴム成分が油展物である場合の該油展オイル量は含まない。

【0064】

老化防止剤 (G)

前記老化防止剤 (G) としては、耐熱性老化防止剤、耐候性老化防止剤などでゴム組成物に通常使用されるものであれば特に限定されないが、例えば、ナフチルアミン系 (フェニル - ナフチルアミンなど)、ジフェニルアミン系 (オクチル化ジフェニルアミン、4,4'-ビス(, ' - ジメチルベンジル)ジフェニルアミンなど)、p-フェニレンジアミン系 (N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンなど) などのアミン系老化防止剤; 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体などのキノリン系老化防止剤; モノフェノール系 (2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノールなど)、ビス、トリス、ポリフェノール系 (テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなど) などのフェノール系老化防止剤が挙げられる。なかでも、耐オゾン性に優れるという理由から、アミン系老化防止剤が好ましく、p-フェニレンジアミン系老化防止剤が特に好ましい。

30

40

【0065】

老化防止剤 (G) を含有する場合の (A) ゴム成分100質量部に対する含有量は、耐オゾン性および耐亀裂性の観点から0.5質量部以上が好ましく、1.0質量部以上がより好ましい。また、老化防止剤の含有量は、変色防止の観点から10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましい。

【0066】

界面活性剤

本発明の一実施形態では、さらに界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤を含有することにより、前記のシリカおよびカーボンブラックを含む充填剤の分散性が向上

50

し、かつ得られたタイヤ用ゴム組成物の経年劣化による変色を防ぐことができる。

【0067】

前記界面活性剤としては、有機酸の金属塩のような金属石鹸やポリオキシアルキレン誘導体のような非イオン系界面活性剤が挙げられるが、特に限定されない。これらは、単独でも複数を組み合わせて使用しても構わない。

【0068】

前記有機酸の金属塩としては、カルボン酸の金属塩が好適に挙げられる。ポリオキシアルキレン誘導体としては、例えばポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル型、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステルなどのエステル型、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型、ポリオキシアルキレン脂肪酸アミド、
10
ポリオキシアルキレンアルキルアミンなどの含窒素型などが挙げられる。なかでも、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステルが低燃費性と他のゴム物性のバランスの面で特に好ましい。

【0069】

界面活性剤の含有量は、ゴム成分(A)100質量部に対して、シリカの分散性向上効果の観点から0.1質量部以上が好ましく、0.3質量部以上がより好ましく、0.6質量部以上がさらに好ましく、1.0質量部以上が最も好ましい。また、界面活性剤の含有量は、操縦安定性、耐クラック性、耐オゾン性、耐変色性の観点から5.0質量部以下が好ましく、4.0質量部以下がより好ましく、3.0質量部以下がさらに好ましい。

【0070】

タイヤ用ゴム組成物の製造方法

本発明のタイヤ用ゴム組成物の製造方法は、混練り工程を工程X1、工程X2および工程Fとすることを特徴とする。各工程は公知の混練機を用いることができ、例えば、パンバリーミキサーやニーダー、オープンロールなどが挙げられる。

【0071】

具体的には、A、B1、Dの一部、および任意でEの一部を混練りする工程X1、工程X1の混練物、B2、Dの残量、および任意でEの一部を混練りする工程X2、さらに、工程X2の混練物、およびEの残量を混練りする工程Fを含む混練工程を行い、未加硫ゴム組成物を得る工程を含むタイヤ用ゴム組成物の製造方法である。得られた未加硫ゴム組成物は、さらに加硫(加硫工程)などを行い、本発明に係るタイヤ用ゴム組成物を製造
30
することができる。なお、カーボンブラック(C)、可塑剤(F)、老化防止剤(G)、酸化亜鉛、ステアリン酸などその他の配合剤の添加および混練りするタイミングは特に限定されず、工程X1、工程X2または工程Fのいずれの工程で添加してもよく、分割して添加してもよい。

【0072】

本発明の製造方法はシリカ1およびシリカ2を、それぞれ工程X1および工程X2に分割して添加することを特徴とする。微粒子であり分散性に劣るシリカ1を工程X1で混練りすることにより、シリカ全体の分散性が向上する。

【0073】

また、本発明の製造方法は、化学式(1)で示されるカップリング剤(D)を分割して混練りすることを特徴とする。該カップリング剤(D)は、アルコキシシリル基が分子中に複数存在しないため、カップリング剤同士の凝集が少なく、ポリマー部と好適に反応するメルカプト基が脂肪酸チオエステルとなることにより、急激な反応に伴う不均一化も防止され、本発明のような分割投入での混練においても、活性を失わずに均一な充填剤とポリマーの化学結合を形成することが可能である。

【0074】

工程X1

工程X1では、ゴム成分(A)の全量、シリカ1(B1)、カップリング剤(D)および任意で加硫系薬剤(E)の一部を含む配合剤をパンバリーミキサーなどで混練りする。この工程により、充填剤がゴム成分、特に充填剤と親和性の高いゴム成分と強固な結合を
50

形成しながら分散する。また、カップリング剤(D)が化学式(1)の構造をとることにより、混練りに伴いチオエステル基が分解されて徐々に活性の高いメルカプト基を生成するため、加工性を保ちながら充填剤を分散させ、ポリマーとの結合を促進することが可能である。従来のポリスルフィドシランでは、この段階でも硫黄を放出するため、加工性が低下し、充填剤の分散が阻害され、カップリング剤自体の活性も低下してしまうが、前記化学式(1)で示されるカップリング剤(D)は、硫黄を放出しないため、本発明の製造方法によれば加工性を維持したまま混練りを継続することが可能である。

【0075】

工程X1における化学式(1)で示されるカップリング剤(D)の添加量は、充填剤との反応を十分なものとし、カップリング剤(D)の優れた加工性向上効果を引き出すことができるという理由から、工程X1におけるシリカ1(B1)の添加量100質量部に対して4質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましく、6質量部以上がさらに好ましい。また、工程X1における化学式(1)で示されるカップリング剤(D)の添加量は、コストの増加に見合ったシリカの分散効果という観点から20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましく、9質量部以下がさらに好ましい。

10

【0076】

前記カーボンブラック(C)は工程X1および/または工程X2で添加することが好ましい。工程X1におけるカーボンブラック(C)の添加量は、カーボンブラックの分散性の向上と工程の効率化という観点から、カーボンブラック(C)の全添加量の10質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、100質量%であることが最も好ましい。なお、工程X1におけるカーボンブラック(C)添加量が100質量%未満の場合は、残量は工程X2で添加することが好ましい。

20

【0077】

前記可塑剤(F)を添加する工程は特に限定されないが、充填剤の分散が良好になるという理由から、工程X1において、可塑剤(F)全添加量の50質量%以上を添加することが好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましい。なお、工程X1における可塑剤(F)添加量が100質量%未満の場合は、残量は、工程X2で添加するシリカの分散性がより向上するという理由から工程X2で添加することが好ましい。

30

【0078】

前記界面活性剤は、シリカの分散効果を促進する観点から、工程X1および/または工程X2において添加することが好ましく、シリカの分散効果をより促進し、カップリング剤のゲル化を抑制することができるという理由から工程X1において添加することが好ましい。

【0079】

工程X2

工程X2では、シリカ2(B2)、カップリング剤(D)の残量および任意で加硫系薬剤(E)の一部を含む配合剤を、工程X1の混練物に加えて混練りする。もし、工程X1でシリカを全量投入した場合は、シリカが変性ポリマーのようなシリカと親和性の高いポリマー部分および/またはポリマーの界面部分に偏在してしまう傾向があるが、本発明の製造方法では、シリカ1および2を、それぞれ工程X1および工程X2において分割投入するため、ゴム成分全体にシリカが分散しやすくなる。また、後入れした(工程X2で投入した)シリカ2自体が、ゴム成分にシェアをかけることにより混練効果を促進する効果がある。さらに、本発明の製造方法では、化学式(1)で示されるカップリング剤(D)を分割投入するため、カップリング剤の活性の早期低下を防止し、混練操作全体における加工性を保つことができる。

40

【0080】

工程X2における化学式(1)で示されるカップリング剤(D)の添加量は、充填剤との反応を十分なものとし、カップリング剤(D)の優れた加工性向上効果を引き出すことができるという理由から、工程X2におけるシリカ2(B2)の添加量100質量部に対

50

して4質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましく、6質量部以上がさらに好ましい。また、工程X2における化学式(1)で示されるカップリング剤(D)の添加量は、コストの増加に見合ったシリカの分散効果という観点から20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましく、9質量部以下がさらに好ましい。

【0081】

前記老化防止剤(G)を添加する工程は特に限定されないが、作業効率と混練中の老化防止剤の活性低下防止の観点から、工程X2において全量添加することが好ましい。

【0082】

工程X1および工程X2における混練の排出温度は特に限定されないが、142以上が好ましく、146以上がより好ましく、148以上がさらに好ましい。また、該排出温度は、170以下が好ましく、160以下がより好ましく、155以下がさらに好ましい。工程X1および工程X2における混練の排出温度が前記範囲内であると、シリカが良好に分散した混練物を効率良く得られる傾向がある。

10

【0083】

また、工程X1および工程X2における混練中の最高温度は特に限定されないが、カップリング剤が十分に反応し、シリカが良好に分散した混練物を効率良く得られるという点から、140以上が好ましく、145以上がより好ましく、150以上がさらに好ましい。また、ゴム焼けを防ぐため、混練中の最高温度は、200以下が好ましい。通常の混練工程では150を超えると、ゲル化等の不具合が起こる恐れがあるが、前記カップリング剤(D)を分割して添加することにより、混練温度が高温となっても不具合

20

【0084】

起こらず、カップリング剤の反応を促進し、シリカの分散を促進することが可能である。工程X1および工程X2における混練り時間は特に限定されないが、シリカが良好に分散した混練物を効率良く得られるという点から、それぞれ、3.0分以上が好ましく、4.0分以上がより好ましく、4.5分以上がさらに好ましい。また、各混練時間は9分以下が好ましく、8分以下がより好ましく、7分以下がさらに好ましい。

【0085】

本発明の一実施形態では、工程X1および/または工程X2において前記の最高温度に到達し、混練が終了した後、混練物を150~190で、10~120秒間保持することが、カップリング剤とシリカとの反応が完全に行われることから好ましい。

30

【0086】

工程F

工程Fは、工程X2で得られた混練物を冷却した後、加硫剤および加硫促進剤を含む加硫系薬剤(E)を添加してオープンロールなどで混練りし、未加硫ゴム組成物を得る工程である。

【0087】

前記加硫促進剤(E2)は、工程Fで一度に加えても構わないが、一部または全量を工程X1および/または工程X2で加えたのち、工程Fで残量を加えることが好ましい。工程X1および/または工程X2で一部または全量を加えることにより、シリカとゴム成分との分散をより促進することができる。特に前記グアニジン類加硫促進剤の一部または全量を工程X1および/または工程X2で加えることが、シリカの分散性をより促進することができるという理由からより好ましい。

40

【0088】

工程X2で得られた混練物は、通常100以下、好ましくは20~80となるまで冷却することが好ましい。

【0089】

工程Fにおける混練温度は、110以下が好ましく、100以下がより好ましい。該排出温度が110を超える場合は、ゴム焼け(スコーチ)が生じやすくなる傾向がある。また、工程Fにおける混練の排出温度の下限は特に限定されないが、好ましくは80以上である。

50

【 0 0 9 0 】

工程 F における混練時間は特に限定されないが、通常 3 0 秒以上であり、好ましくは 1 ~ 3 0 分間である。

【 0 0 9 1 】

加硫工程

工程 F で得られた未加硫ゴム組成物を、公知の方法で加硫することで加硫ゴム組成物を得ることができる。未加硫ゴム組成物の加硫温度は 1 2 0 以上が好ましく、1 4 0 以上がより好ましい。また、加硫温度は、2 0 0 以下が好ましく、1 8 0 以下がより好ましい。加硫温度が前記範囲内であると、本発明の効果が良好に得られる。

【 0 0 9 2 】

タイヤ用ゴム組成物

本発明に係るタイヤ用ゴム組成物は、タイヤの各部材に使用でき、なかでも、加工性、低燃費性、および耐摩耗性がバランス良く改善されたタイヤ用ゴム組成物であることからトレッドやサイドウォールに好適に用いることができる。

【 0 0 9 3 】

タイヤ

また、本発明のタイヤは、本発明に係るタイヤ用ゴム組成物を用いて、通常の方法により製造できる。すなわち、本発明の製造方法にて製造したタイヤ用ゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤのトレッドなどのタイヤ部材の形状にあわせて押出し加工し、タイヤ成形機上で他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、通常の方法にて成形することにより、未加硫タイヤを形成し、この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧することにより、本発明のタイヤを製造することができる。なお、本発明のタイヤは、空気入りタイヤ、非空気入りタイヤを問わない。また、空気入りタイヤとしては、乗用車用タイヤ、トラック・バス用タイヤ、二輪車用タイヤ、高性能タイヤなどとして好適に用いることができる。なお、本明細書における高性能タイヤとは、グリップ性能に特に優れたタイヤであり、競技車両に使用する競技用タイヤをも含む概念である。

【 実施例 】

【 0 0 9 4 】

本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は、実施例にのみ限定されるものではない。

【 0 0 9 5 】

以下、実施例および比較例において用いた各種薬品をまとめて示す。

S B R 1 : ランクセス社製の B u n a S L 4 5 2 5 - 0 (スチレン含有量 : 2 5 質量 % 、非油展、非変性 S - S B R)

S B R 2 : 下記変性 S B R 製造例で作製した S B R (スチレン含有量 : 2 5 質量 % 、ピニル結合量 : 5 5 モル % 、非油展、アミノ基およびアルコキシシリル基を有する末端変性 S - S B R)

B R 1 : 宇部興産 (株) 製の B R 1 5 0 B (ハイシス B R 、シス含有量 : 9 7 質量 %)

B R 2 : 下記変性 B R 製造例で作製した B R (シス含有量 : 9 7 質量 % 、アミノ基およびアルコキシシリル基を有する末端変性 B R)

カーボンブラック : 三菱化学 (株) 製のダイヤブラック N 2 2 0 ($N_2 S A : 1 1 4 m^2 / g$)

シリカ 1 : エボニック社製のウルトラシル V N 3 ($N_2 S A : 1 7 5 m^2 / g$)

シリカ 2 : ローディア社製の Z e o s i l 1 1 5 M P ($N_2 S A : 1 0 0 m^2 / g$)

カップリング剤 1 : モメンティブ社製の N X T (3 - オクタノイルチオ - 1 - プロピルトリエトキシシラン、化学式 (1) 中の p : 2 、 q : 3 、 k : 7)

カップリング剤 2 : デグッサ社製の S i 6 9 (ビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド)

オイル : H & R 社製の V I V A T E C 5 0 0

ワックス : 日本精蠟 (株) 製のオゾエース 0 3 5 5

10

20

30

40

50

界面活性剤：花王（株）製のエマルゲン 1 2 3 P（非イオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル）

ステアリン酸：日油（株）製のビーズステアリン酸つばき

酸化亜鉛：ハクスイテック（株）製の酸化亜鉛 3 種

硫黄：鶴見化学（株）製の粉末硫黄

加硫促進剤 1：大内新興化学工業（株）製のノクセラ-N S（N - t - ブチル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド）

加硫促進剤 2：大内新興化学工業（株）製のノクセラ-D（N, N' - ジフェニルグアニジン）

老化防止剤：大内新興化学工業（株）製のノクラック 6 C（N - (1, 3 - ジメチルブチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン）

10

【0096】

変性 S B R および変性 B R の製造例、ならびに分析方法を示す。

変性 S B R 製造例（S B R 2）

十分に窒素置換した 5 L のオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2 7 5 0 g、テトラヒドロフラン 5 0 g、スチレン 1 2 5 g およびブタジエン 3 7 5 g を仕込み、反応器内の温度を 1 0 に調整した後、n - ブチルリチウム 5 . 8 m m o l を含むシクロヘキサン溶液を添加し、5 0 ~ 8 0 で重合反応を 3 時間行った。その後、得られたポリマー溶液に、N - [3 - (トリメトキシシリル) - プロピル] - N, N' - ジエチル - N' - トリメチルシリル - エタン - 1, 2 - ジアミン 4 . 9 6 m m o l を含むシクロヘキサン溶液

20

を加えて 1 5 分間反応を行った。その後、得られたポリマー溶液に 2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - p - クレゾール 2 g を添加し、さらに水酸化ナトリウムで pH を 9 に調整した熱水を用いてスチームストリッピングを行うことによって脱溶媒処理した後、1 1 0 に調温された熱ロールによって乾燥処理することにより、S B R 2 を得た。分析の結果、M w は 5 6 万、スチレン含有量は 2 5 質量%、ビニル結合量は 5 5 モル%であった。

【0097】

変性 B R 製造例（B R 2）

十分に窒素置換した 5 L のオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2 4 0 0 g、1, 3 - ブタジエン 3 0 0 g を仕込み、パーサチック酸ネオジム（0 . 0 9 m m o l）のシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサン（1 . 0 m m o l）のトルエン溶液、水素化ジソ

30

ブチルアルミニウム（3 . 5 m m o l）およびジエチルアルミニウムクロリド（0 . 1 8 m m o l）のトルエン溶液と、1, 3 - ブタジエン（4 . 5 m m o l）とを 5 0 で 3 0 分間反応熟成させて予め調製しておいた触媒を仕込み、8 0 で重合反応を 4 5 分間行った。次に、反応温度 6 0 に保ち、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（4 . 5 m m o l）のトルエン溶液を添加し、3 0 分間反応を行い、第一の共役ジエン系重合体の活性末端と第二の共役ジエン系重合体の活性末端を変性させた。その後、2, 4 - ジ - t e r t - ブチル - p - クレゾール 1 . 5 g を含むメタノール溶液を添加し、さらに水酸化ナトリウムにより pH 1 0 に調整した水溶液 2 0 L に、上記変性重合体溶液を添加し、1 1 0 で 2 時間、脱溶媒後、1 1 0 のロールで乾燥させて、B R 2 を得た。分析の結果、M w は 3 5 万、シス含有量は 9 7 %、ビニル結合量は 1 . 1 モル%であった。

40

【0098】

重量平均分子量 M w の測定

重量平均分子量 M w は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）（東ソー（株）製の H L C - 8 2 2 0、カラム：東ソー（株）製の H M - H（2 本直列）、測定温度：4 0、キャリア：テトラヒドロフラン、流量：0 . 6 m l / 分、注入量：5 μ l）による測定値を基に、標準ポリスチレン換算により求めた。

【0099】

スチレン含有量、ビニル結合量およびシス含有量の測定

日本電子（株）製の J N M - E C A シリーズの N M R 装置を用いて、構造同定を行い、スチレン含有量、ビニル結合量およびシス含有量を算出した。

50

【 0 1 0 0 】

比較例 1 ~ 3

表 1 に示す配合内容に従い、加硫剤 (E 1) および加硫促進剤 (E 2) 以外の各種薬品を 1 . 7 L バンパリーミキサーにて、排出温度 1 5 0 で 5 分間混練りした (工程 X) 。その後、工程 X の混練物、加硫剤 (E 1) および加硫促進剤 (E 2) をオープンロールを用いて約 8 0 で 3 分間混練りし (工程 F) 、未加硫ゴム組成物を得た。その後、実施例と同様に試験用タイヤを製造し、下記評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 1 】

実施例 1 ~ 6 および比較例 4

表 1 に示す配合内容に従い、工程 X 1 に示す各種薬品を、1 . 7 L バンパリーミキサーにて、排出温度 1 5 0 で 5 . 0 分間混練りした (工程 X 1) 。その後、混練物をミキサー内で排出温度が 1 6 0 となるように 1 分間保持した。次に、工程 X 1 の混練物および工程 X 2 に示す各種薬品を、1 . 7 L バンパリーミキサーにて、1 4 0 以上で 3 0 秒混練りし、さらに排出温度 1 5 0 で 3 分間混練りした (工程 X 2) 。そして、工程 X 2 の混練物および工程 F に示す各種薬品を、オープンロールを用いて約 8 0 で 3 分間混練りし (工程 F) 、未加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物をトレッドの形状に成形し、タイヤ成形機上で他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、1 5 0 、2 5 k g f の条件で 3 5 分間加硫し、試験用タイヤ (タイヤサイズ : 1 9 5 / 6 5 R 1 5) を製造した。得られた試験用タイヤについて下記評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 2 】

< 低燃費性試験 >

転がり抵抗試験機を用い、試験用タイヤを、リム (1 5 × 6 J J) 、内圧 (2 3 0 k P a) 、荷重 (3 . 4 3 k N) 、速度 (8 0 k m / h) で走行させたときの転がり抵抗を測定し、比較例 1 を 1 0 0 として指数表示した。指数が大きいほど低燃費性に優れていることを示す。

【 0 1 0 3 】

< 耐摩耗性試験 >

各試験用タイヤを試験用実車 (国産 F F 車、排気量 : 2 0 0 0 c c) の全輪に装着し、ドライアスファルト路面上を 8 0 0 0 k m 走行させ、タイヤトレッド部の溝深さを測定し、タイヤトレッド部の溝深さが 1 m m 減少するときの走行距離を算出した。下記の式により比較例 1 を 1 0 0 として指数表示した。指数が大きいほど耐摩耗性に優れることを示す。

$$\text{(耐摩耗性指数)} = \frac{\text{(各試験用タイヤのタイヤ溝が 1 m m 減るときの走行距離)}}{\text{(比較例 1 のタイヤ溝が 1 m m 減るときの走行距離)}} \times 1 0 0$$

【 0 1 0 4 】

< ウェットグリップ性能試験 >

湿潤路面において初速度 1 0 0 k m / h からの制動距離を測定した。下記の式により比較例 1 を 1 0 0 として指数表示した。指数が大きいほど、ウェットグリップ性能に優れることを示す。

$$\text{(ウェットグリップ性能指数)} = \frac{\text{(比較例 1 の制動距離)}}{\text{(各実施例の制動距離)}} \times 1 0 0$$

【 0 1 0 5 】

< 操縦安定性試験 >

試験タイヤを試験用実車 (国産 F F 車、排気量 : 2 0 0 0 c c) の全輪に装着し、蛇行運転を行った。その際における操舵時のコントロールの安定性をテストドライバーが官能評価し、比較例 1 を 1 0 0 として指数表示した。指数が大きいほど操縦安定性に優れることを示す。

【 0 1 0 6 】

【表 1】

表 1

	比較例			実施例						比較例		
	1	2	3	1	2	3	4	5	6			
	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	45	45	45	45	45	45	45	15	45	45		
	15	15	15	15	—	—	—	—	—	—		
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	4.8	4.8	4.8	4.8	3.6	3.6	3.6	1.2	3.6	3.6		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	15	15	15	45	15	15		
	—	—	—	—	1.2	1.2	1.2	3.6	1.2	—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.2		
	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
	1.5	1.5	0.5	0.5	1.5	0.5	0.5	1.5	0.5	0.5		
	100	105	105	105	115	115	120	128	121	95		
	100	95	95	95	100	100	105	102	104	95		
	100	100	95	95	100	100	100	102	100	100		
	100	95	100	100	105	105	105	109	100	95		
	工程 X			工程 X 1						工程 X 2		工程 F
	配合量 (質量部)			配合量 (質量部)						配合量 (質量部)		配合量 (質量部)
	SBR 1			SBR 1						SBR 1		SBR 1
	SBR 2			SBR 2						SBR 2		SBR 2
	BR 1			BR 1						BR 1		BR 1
	BR 2			BR 2						BR 2		BR 2
	シリカ 1			シリカ 1						シリカ 1		シリカ 1
	シリカ 2			シリカ 2						シリカ 2		シリカ 2
	カーボンブラック			カーボンブラック						カーボンブラック		カーボンブラック
	オイル			オイル						オイル		オイル
	ステアリン酸			ステアリン酸						ステアリン酸		ステアリン酸
	ワックス			ワックス						ワックス		ワックス
	界面活性剤			界面活性剤						界面活性剤		界面活性剤
	加硫促進剤 2			加硫促進剤 2						加硫促進剤 2		加硫促進剤 2
	カップリング剤 1			カップリング剤 1						カップリング剤 1		カップリング剤 1
	カップリング剤 2			カップリング剤 2						カップリング剤 2		カップリング剤 2
	シリカ 2			シリカ 2						シリカ 2		シリカ 2
	カップリング剤 1			カップリング剤 1						カップリング剤 1		カップリング剤 1
	カップリング剤 2			カップリング剤 2						カップリング剤 2		カップリング剤 2
	老化防止剤			老化防止剤						老化防止剤		老化防止剤
	酸化亜鉛			酸化亜鉛						酸化亜鉛		酸化亜鉛
	硫黄			硫黄						硫黄		硫黄
	加硫促進剤 1			加硫促進剤 1						加硫促進剤 1		加硫促進剤 1
	加硫促進剤 2			加硫促進剤 2						加硫促進剤 2		加硫促進剤 2
	低燃費性			低燃費性						低燃費性		低燃費性
	耐摩耗性			耐摩耗性						耐摩耗性		耐摩耗性
	ウェットグリップ性能			ウェットグリップ性能						ウェットグリップ性能		ウェットグリップ性能
	操縦安定性			操縦安定性						操縦安定性		操縦安定性
	評価			評価						評価		評価

【 0 1 0 7 】

表 1 の結果より、所定のゴム成分 (A)、シリカ 1 (B 1)、シリカ 2 (B 2)、カーボンブラック (C)、所定のカップリング剤 (D)、加硫剤 (E 1)、および加硫促進剤 (E 2) を含有するタイヤ用ゴム組成物を、所定の製造方法で製造することにより、低燃費性、耐摩耗性、およびウェットグリップ性能をバランス良く改善できることが分かる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-238803(JP,A)
特開2005-263999(JP,A)
特開2002-201309(JP,A)
特開平11-130908(JP,A)
特開2014-043494(JP,A)
特開2011-144239(JP,A)
特開2011-094012(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00 - 3/28
B60C 1/00
Japio - GPG/FX